

OXIDACIÓ-REDUCCIÓ

Reaccions de transferència d'electrons

Oxidació : pèrdua d'electrons. $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + 1\text{e}^-$

Reducció : guany d'electrons. $\text{S} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{S}^{2-}$

Un element s'oxida quan perd electrons.

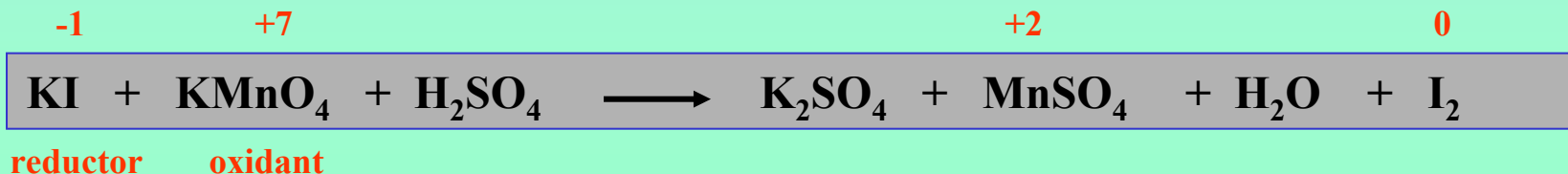
Un element es redueix quan guanya electrons.

AGENTS OXIDANTS I AGENTS REDUCTORS

Un agent oxidant provoca una **OXIDACIÓ** mentre que ell es **REDUEIX**.



Un agent reductor provoca una **REDUCCIÓ** mentre que ell s'**OXIDA**.



AJUST D'EQUACIONS REDOX

1.- S'escriu els reactius i els productes de la reacció sense ajustar.



2.- S'escriu els nombres d'oxidació damunt de cada símbol atòmic per saber el canvis produïts.



3.- S'escriu les semireaccions d'oxidació-reducció :



OXIDACIÓ



REDUCCIÓ

4.- S'igualen aquestes semireaccions : a/ els àtoms : els **O** afegint H_2O ; els **H** afegint H^+

b/ les càrregues : afegint **electrons**.



5.- Es procura que el nombre d'electrons guanyats sigui igual al nombre d'electrons perduts.





Mn → pasa de (+2) a (+7)

↓
par **MnO₄⁻/Mn⁺²**

aumenta su índice de oxidación

pierde electrones, es decir, se oxida

es el reductor

Bi $\rightarrow$ pasa de (+5) a (+3) $\rightarrow$ disminuye su índice de oxidación
 $\downarrow$
 par $\text{BiO}_3^- / \text{Bi}^{+3}$ $\rightarrow$ gana electrones, es decir, se reduce
 $\rightarrow$ es el oxidante

reacciones redox

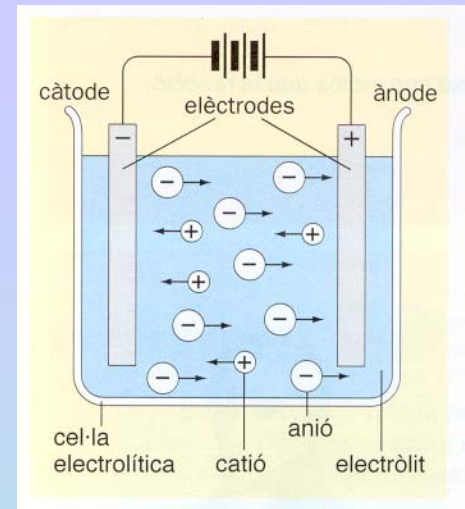
ELECTRÒLISI

És el procés en el qual el pas del corrent elèctric per una solució produeix una reacció d'oxidació-reducció no espontània.

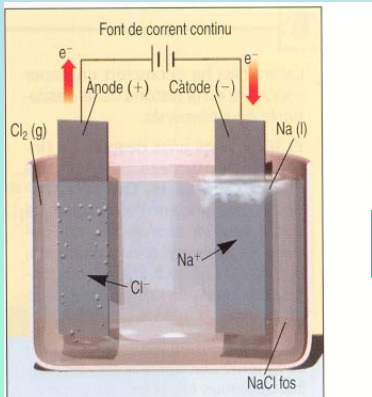
ÀNODE (+) = OXIDACIÓ

CÀTODE (-) = REDUCCIÓ

Elèctrodes : són les superfícies sobre les quals es produeixen les semireaccions d'oxidació-reducció



ELECTRÒLISI DEL NaCl



ÀNODE (+) : OXIDACIÓ.



CÀTODE (-) : REDUCCIÓ.



GLOBAL



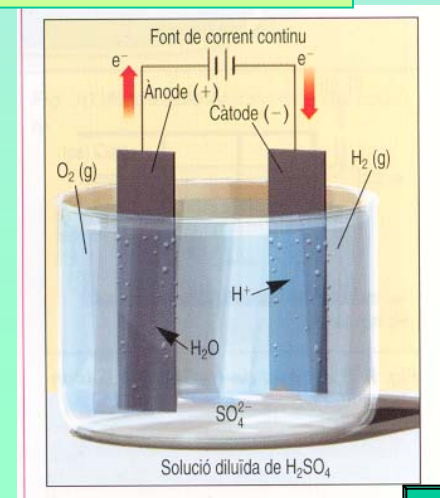
ELECTRÒLISI DE L' H₂O



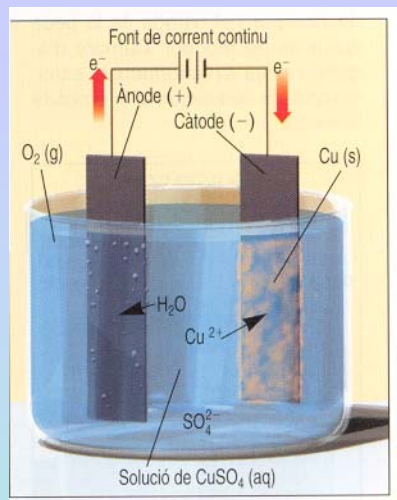
ÀNODE (+) OXIDACIÓ : $2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

CÀTODE (-) REDUCCIÓ : $4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2$

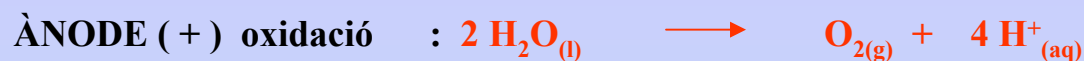
GLOBAL



ELECTRÒLISI DEL CuSO_4 SOLUCIÓ AQUOSA



$$m = Eq \cdot I \cdot t$$



LLEIS DE FARADAY

1.- Les masses de les substàncies dipositades o alliberades en cada elèctrode durant una electròlisi són proporcionals a la quantitat d'electricitat que ha passat a través de la cel.la electrolítica.

2.- Per una mateixa quantitat de corrent elèctric, les masses dipositades als elèctrodes són proporcionals als equivalents químics de les substàncies.

Eq : **equivalent electroquímic**, representa la massa de substància alliberada pel pas d'1 coulomb d'electricitat.

Equivalent-gram : massa de substància dipositada pel pas d'1 mol d'electrons.

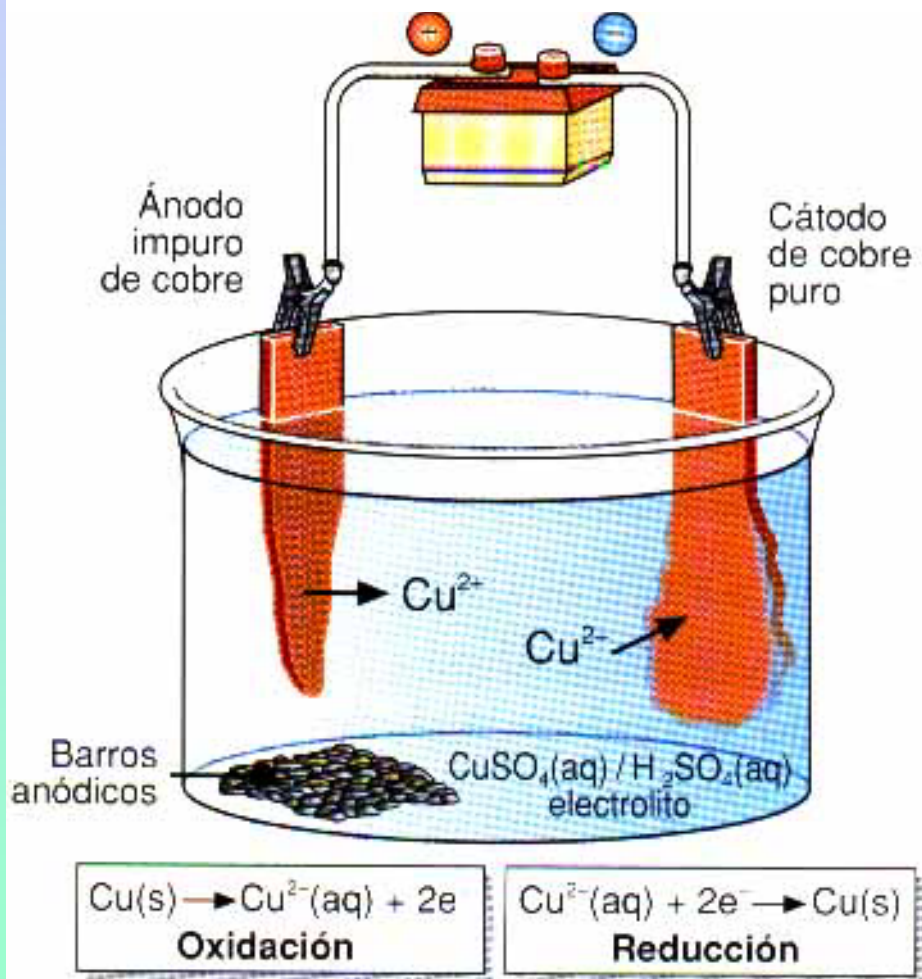
$$1 \text{ mol d'electrons} = 1 \text{ FARADAY (96500 C)}$$

APLICACIONS

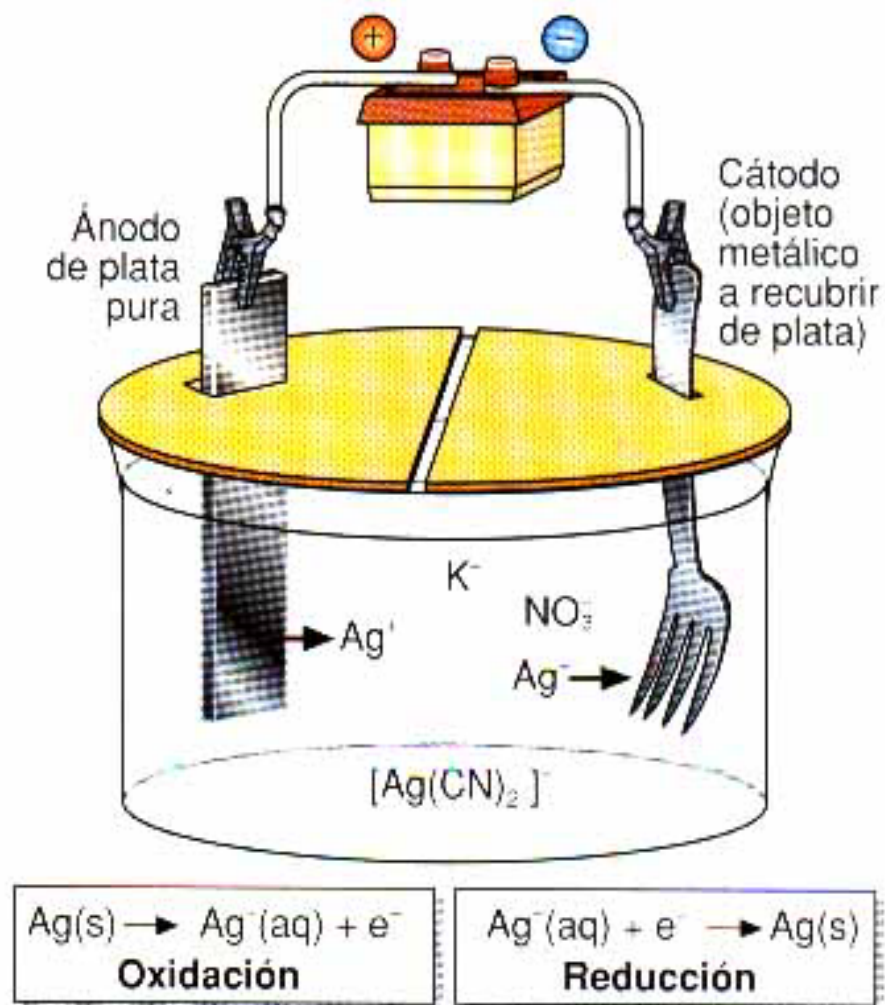
1. Obtenció d'elements
2. Purificació de metalls
3. Galvanostègia : recobriment d'objectes
4. Galvanoplàstia : reproduir objectes

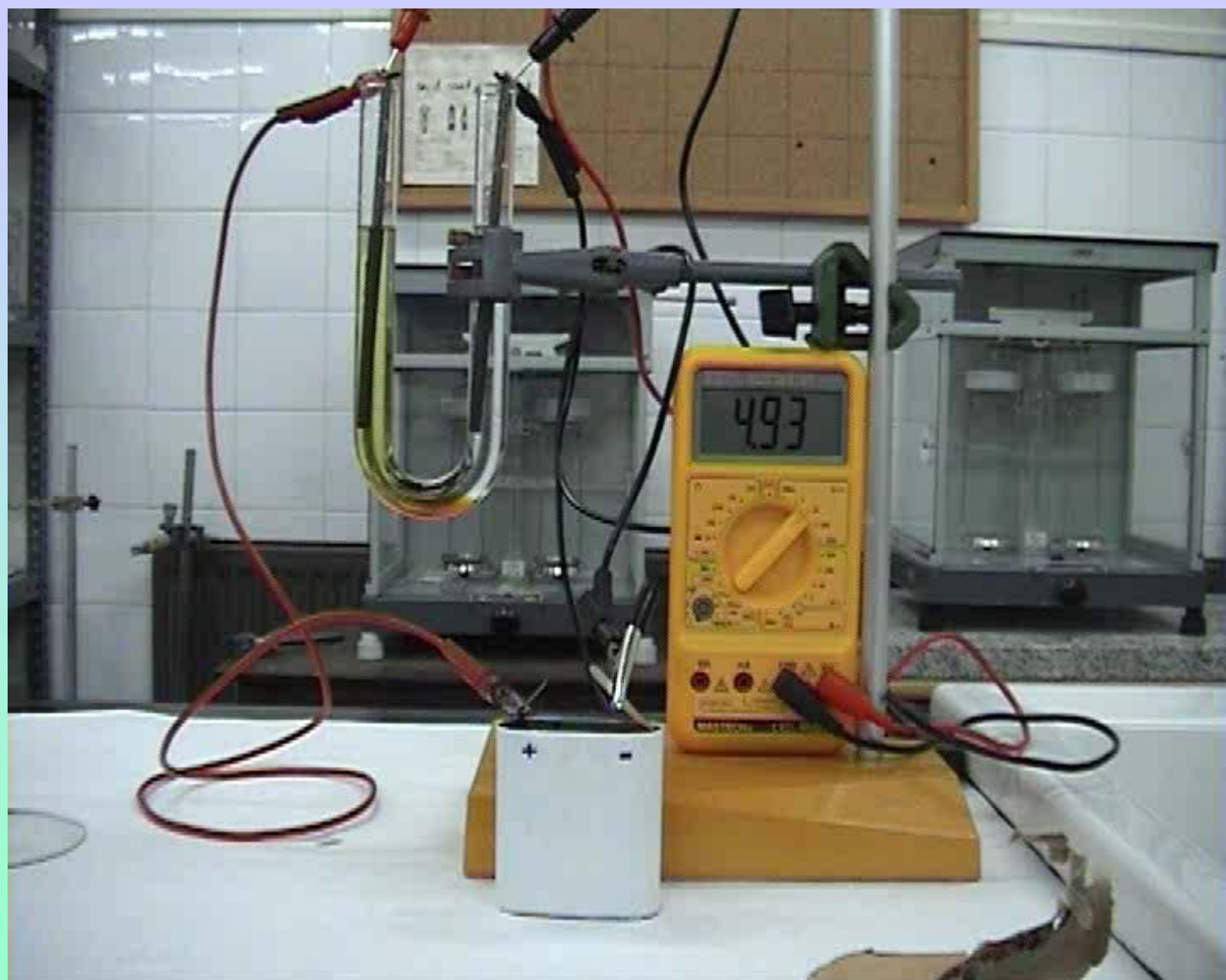


Electrorrefinado del Cu.



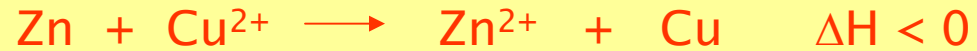
Electrodeposición de Ag.





Les reaccions redox i l'energia elèctrica

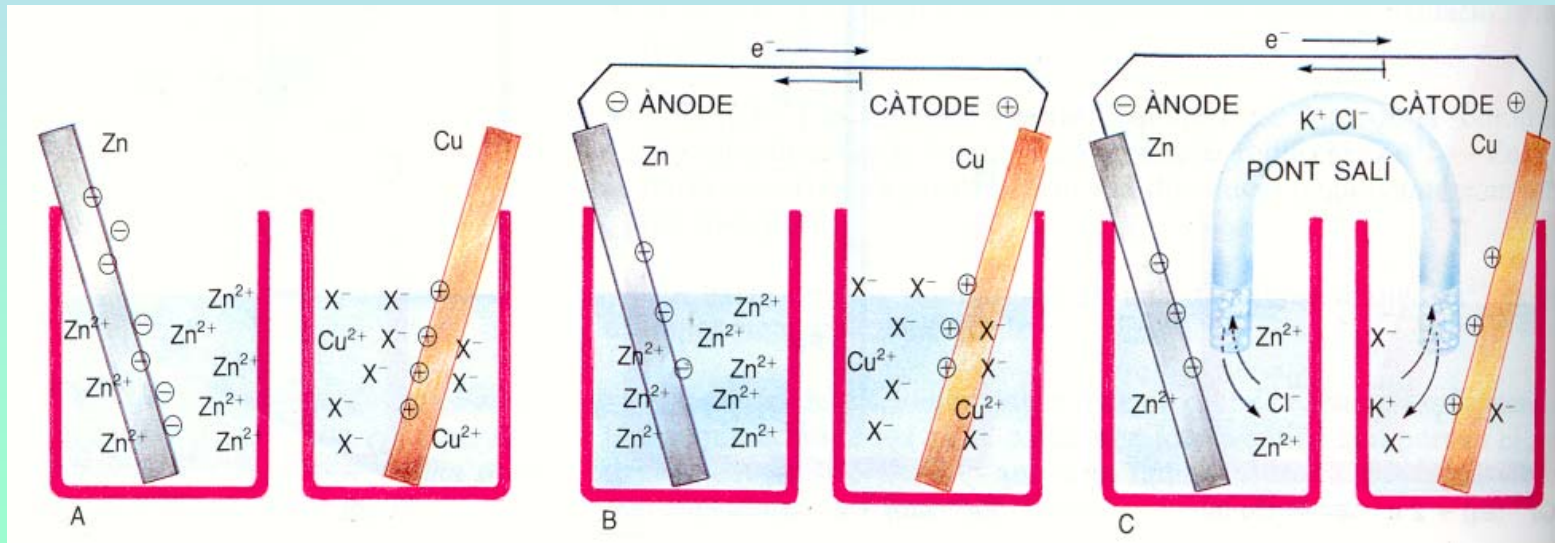
En les reaccions redox hi té lloc un intercanvi d'electrons, es pot pensar que l'energia de la reacció s'obté en forma d'energia elèctrica.



OXIDACIÓ : $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$

REDUCCIÓ : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}$

Es podria fer que l'ió coure acceptés els electrons en un lloc i que el zinc els cedís en un altre?. Així establirien un corrent elèctric

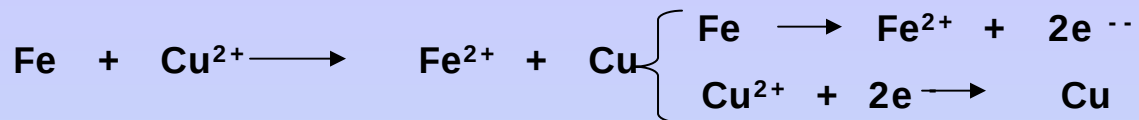


El pont salí consisteix en un tub en forma de U , que conté una solució saturada d'un electròlit fort (KCl)



POTENCIAL D'ELÈCTRODE

Quan un clau de ferro s'introdueix en una solució de Cu^{2+} s'hi diposita coure metàl·lic.



El mateix fenomen ocorre en introduir una vareta de zinc en una solució de Cu^{2+}



Si introduïm un clau de ferro en una solució de sulfat de Zn, què succeirà?



Segons la seva capacitat de reducció, aquests tres elements s'ordenen de manera següent :



Montar una pila electroquímica permet de donar valors numèrics a la capacitat de reducció, atès que es podrà mesurar la fem de la pila, que és la d.d.p. Entre els elèctrodes en circuit obert. Caldrà prendre un elèctrode de referència respecte del qual es faran totes les mesures.

Potencial d'elèctrode és la fem de la pila construïda amb aquest elèctrode de referència i un altre elèctrode

L'elèctrode de referència : fem = 0

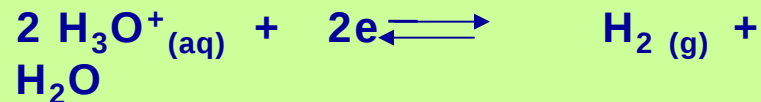
H_2

$\mathcal{E}^\circ$ potencial normal d'elèctrode (25°C , 1 M , 1 atm)

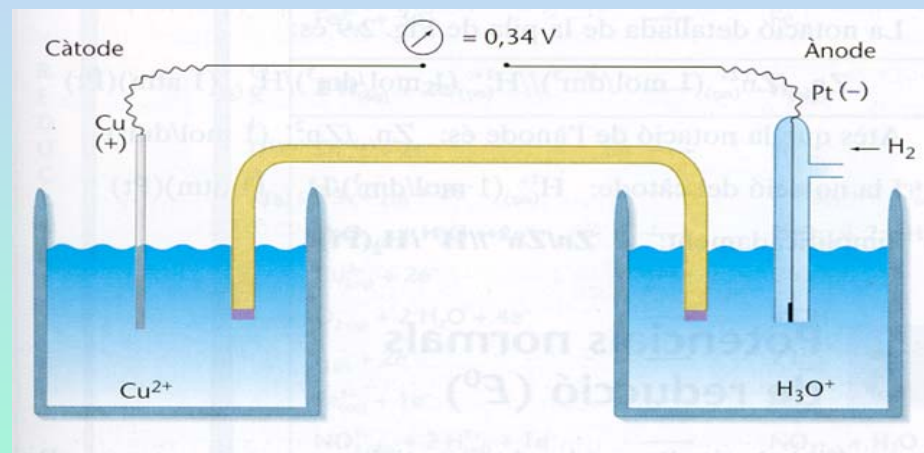
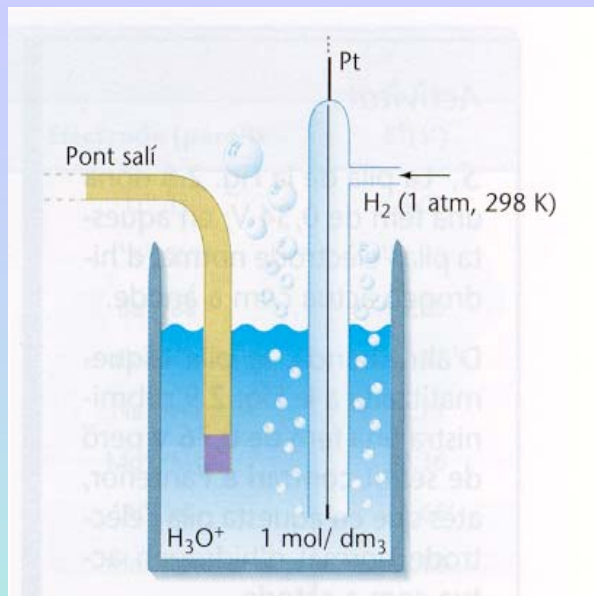


L'ELÈCTRODE NORMAL D'HIDROGEN

Constitueix la semipila del procés següent :



*És possible que l'elèctrode normal d'hidrogen actui com a **càtode** o com **ànode**, segons que l'altre elèctrode sigui menys o més reductor que l'elèctrode d'hidrogen.*

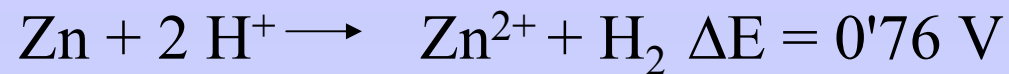
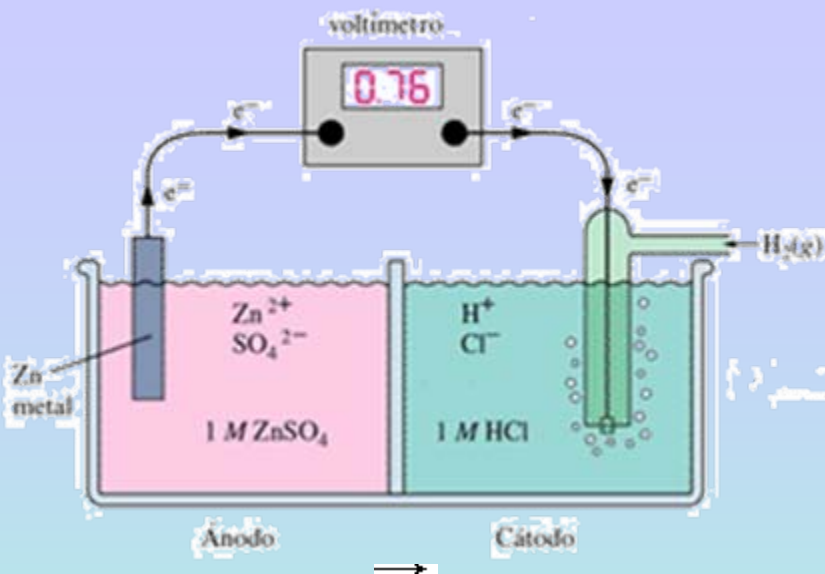


ÀNODE

CÀTODE

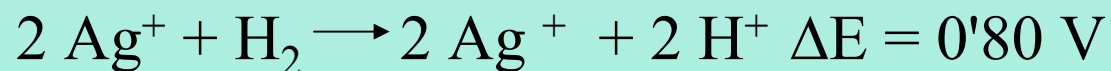
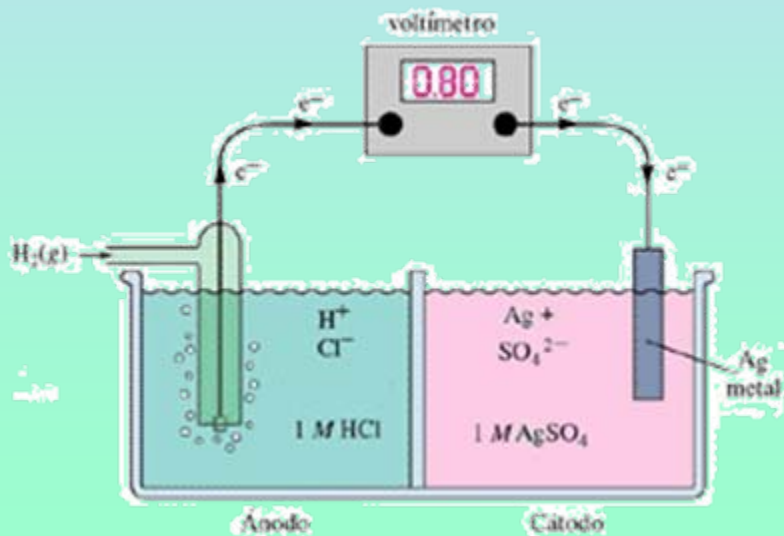
Les condicions estàndards o normalitzades són :

- * solucions de concentració 1 mol/litre*
- * pressió 1 atm*
- * temperatura 25°C*



luego:

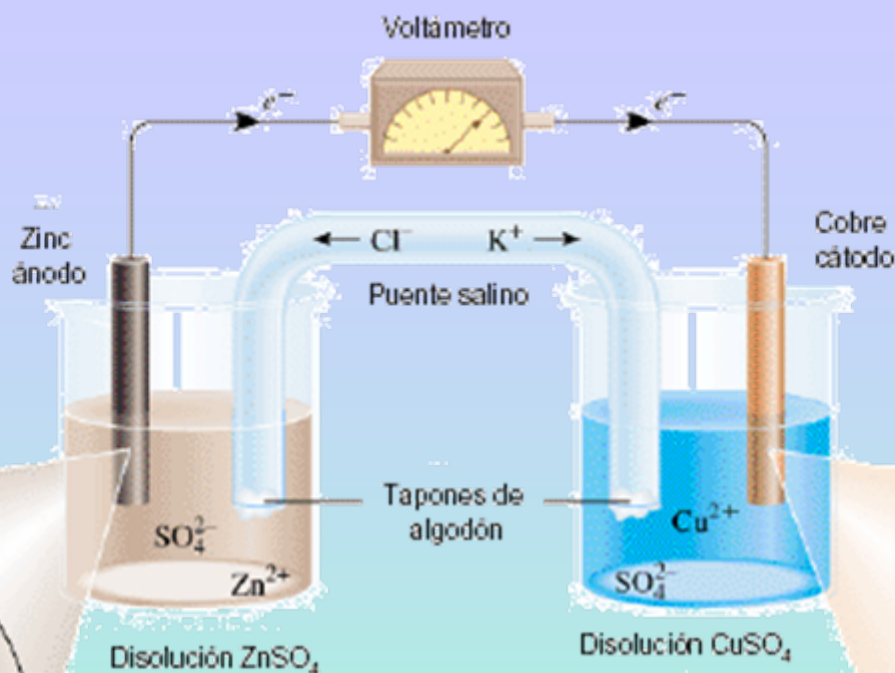
$$E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0.76 \text{ V}$$



luego:

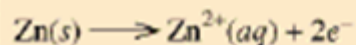
$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$$

ánodo
oxidación



cátodo
reducción

El Zn es oxidado
a Zn²⁺ en el ánodo



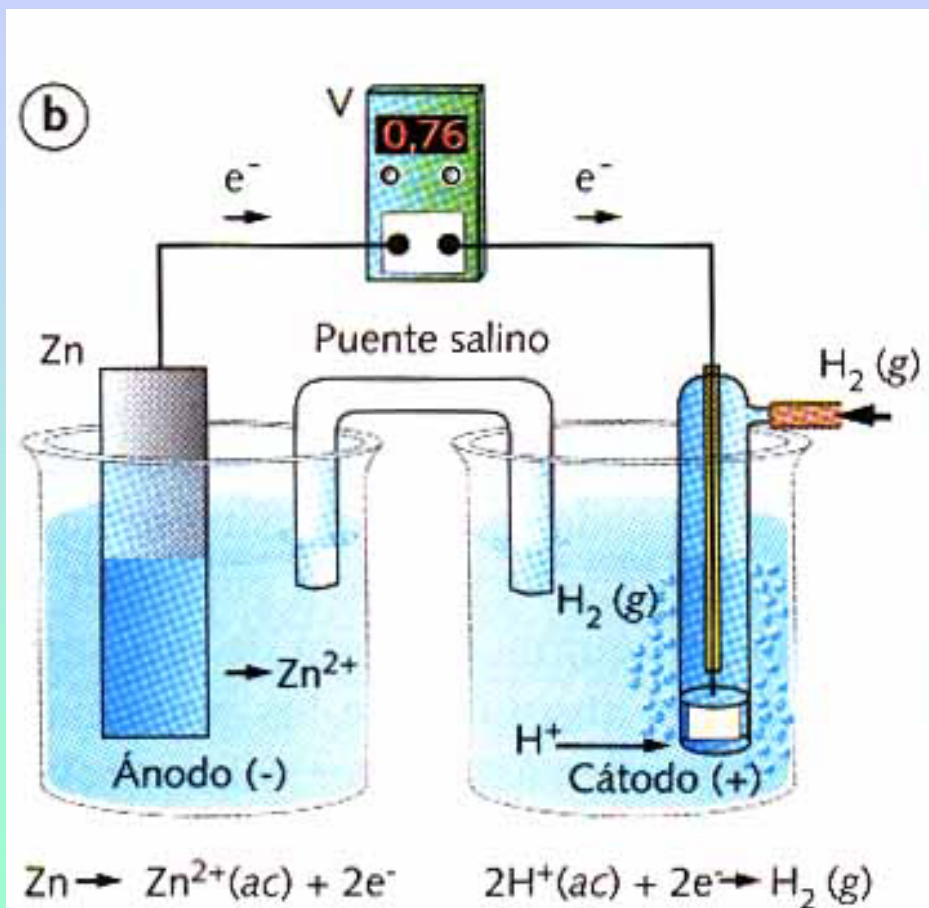
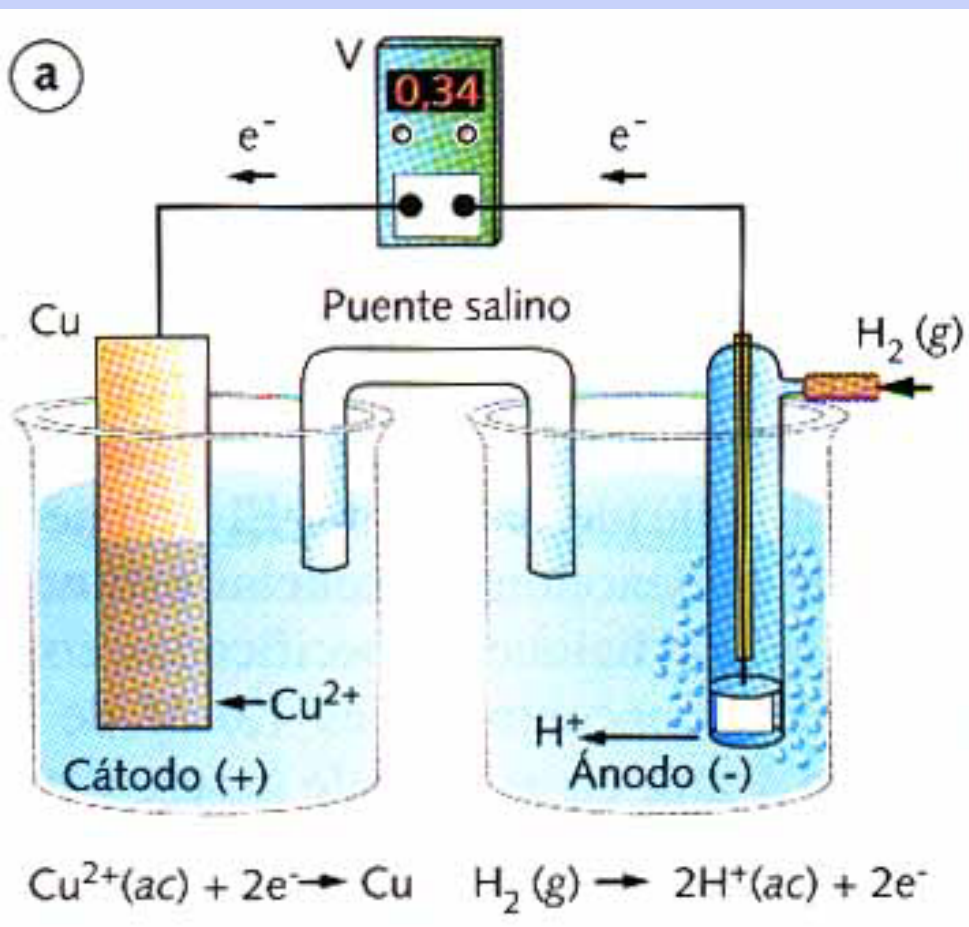
Reacción neta



El Cu²⁺ es reducido
a Cu en el cátodo



Piles amb hidrògen



Sistema	Semirreacción	E° (V)
Li ⁺ / Li	Li ⁺ + 1 e ⁻ → Li	-3,04
K ⁺ / K	K ⁺ + 1 e ⁻ → K	-2,92
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2 e ⁻ → Ca	-2,87
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + 1 e ⁻ → Na	-2,71
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2 e ⁻ → Mg	-2,37
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3 e ⁻ → Al	-1,66
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2 e ⁻ → Mn	-1,18
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2 e ⁻ → Zn	-0,76
Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3 e ⁻ → Cr	-0,74
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ → Fe	-0,41
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ → Cd	-0,40
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2 e ⁻ → Ni	-0,25
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2 e ⁻ → Sn	-0,14
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ → Pb	-0,13
H⁺ / H₂	2 H⁺ + 2 e⁻ → H₂	0,00
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ → Cu	0,34
I ₂ / I ⁻	I ₂ + 2 e ⁻ → 2 I ⁻	0,53
MnO ₄ ⁻ / MnO ₂	MnO ₄ ⁻ + 2 H ₂ O + 3 e ⁻ → MnO ₂ + 4 OH ⁻	0,53
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2 e ⁻ → 2 Hg	0,79
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + 1 e ⁻ → Ag	0,80
Br ₂ / Br ⁻	Br ₂ + 2 e ⁻ → 2 Br ⁻	1,07
Cl ₂ / Cl ⁻	Cl ₂ + 2 e ⁻ → 2 Cl ⁻	1,36
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3 e ⁻ → Au	1,500
MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8 H ⁺ + 5 e ⁻ → Mn ²⁺ + 2 H ₂ O	1,51

Potencials normals de reducció a 25 °C

Fort	Dèbil	Semireacció de reducció		Elèctrode (parell)	E°(V)	
↑ P O D E R		$\text{Li}^+_{(aq)} + 1e^-$	→	$\text{Li}_{(s)}$	Li^+/Li	-3,05
		$\text{K}^+_{(aq)} + 1e^-$	→	$\text{K}_{(s)}$	K^+/K	-2,93
		$\text{Ba}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	→	$\text{Ba}_{(s)}$	Ba^{2+}/Ba	-2,90
		$\text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	→	$\text{Ca}_{(s)}$	Ca^{2+}/Ca	-2,87
		$\text{Na}^+_{(aq)} + 1e^-$	→	$\text{Na}_{(s)}$	Na^+/Na	-2,71
		$\text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	→	$\text{Mg}_{(s)}$	Mg^{2+}/Mg	-2,36
		$\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3e^-$	→	$\text{Al}_{(s)}$	Al^{3+}/Al	-1,66
		$\text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	→	$\text{Mn}_{(s)}$	Mn^{2+}/Mn	-1,18
		$\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	→	$\text{Zn}_{(s)}$	Zn^{2+}/Zn	-0,76
		$\text{S}_{(s)} + 2e^-$	→	$\text{S}^{2-}_{(aq)}$	S/S^{2-}	-0,48
		$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	→	$\text{Fe}_{(s)}$	Fe^{2+}/Fe	-0,44
		$\text{Cd}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	→	$\text{Cd}_{(s)}$	Cd^{2+}/Cd	-0,40
		$\text{PbSO}_4(s) + 2e^-$	→	$\text{Pb}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$	PbSO_4/Pb	-0,36
		$\text{Co}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	→	$\text{Co}_{(s)}$	Co^{2+}/Co	-0,28
		$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	→	$\text{Ni}_{(s)}$	Ni^{2+}/Ni	-0,25
		$\text{Sn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	→	$\text{Sn}_{(s)}$	Sn^{2+}/Sn	-0,14
$\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	→	$\text{Pb}_{(s)}$	Pb^{2+}/Pb	-0,13		
$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3e^-$	→	$\text{Fe}_{(s)}$	Fe^{3+}/Fe	-0,04		
		$2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^-$	→	$\text{H}_2(g)$	H^+/H_2	—

REDUCTOR	OXIDANT						
		$2\text{H}^+_{(aq)} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$\text{H}_{2(g)}$	H^+/H_2	—	
		$\text{Sn}^{4+}_{(aq)} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$\text{Sn}^{2+}_{(aq)}$	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	+0,15	
		$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$2\text{Hg}_{(l)} + 2\text{Cl}^{-}_{(aq)}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$	+0,27	
		$\text{PbO}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$\text{PbO}_{(s)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)}$	PbO_2/PbO	+0,28	
		$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$\text{Cu}_{(s)}$	Cu^{2+}/Cu	+0,34	
		$\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\longrightarrow$	4OH^-	$\text{O}_2/\text{OH}^{1-}$	+0,40	
		$\text{I}_{2(s)} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$2\text{I}^{-}_{(aq)}$	I_2/I^{1-}	+0,54	
		$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 1\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,77	
		$\text{NO}^{-}_{3(aq)} + 2\text{H}^{1+}_{(aq)} + 1\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$\text{NO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^{-}/\text{NO}_2$	+0,78	
		$\text{Ag}^{1+}_{(aq)} + 1\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$\text{Ag}_{(s)}$	Ag^{1+}/Ag	+0,80	
		$\text{Hg}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$\text{Hg}_{(l)}$	Hg^{2+}/Hg	+0,85	
		$\text{Br}_{2(g)} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$2\text{Br}^{-}_{(aq)}$	$\text{Br}_2/\text{Br}^{1-}$	+1,07	
		$\text{Cr}_2\text{O}^{2-}_{7(aq)} + 14\text{H}^{+}_{(aq)} + 6\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$2\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	+1,33	
		$\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$2\text{Cl}^{-}_{(aq)}$	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^{1-}$	+1,36	
		$\text{Au}^{3+}_{(aq)} + 3\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$\text{Au}_{(s)}$	Au^{3+}/Au	+1,50	
		$\text{MnO}^{1-}_{4(aq)} + 8\text{H}^{+}_{(aq)} + 5\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$\text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}$	+1,51	
		$\text{Pb}^{4+}_{(aq)} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$	$\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$	+1,69	
		$\text{F}_{2(g)} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow$	$2\text{F}^{-}_{(aq)}$	F_2/F^{1-}	+2,87	
Débil	Fort						





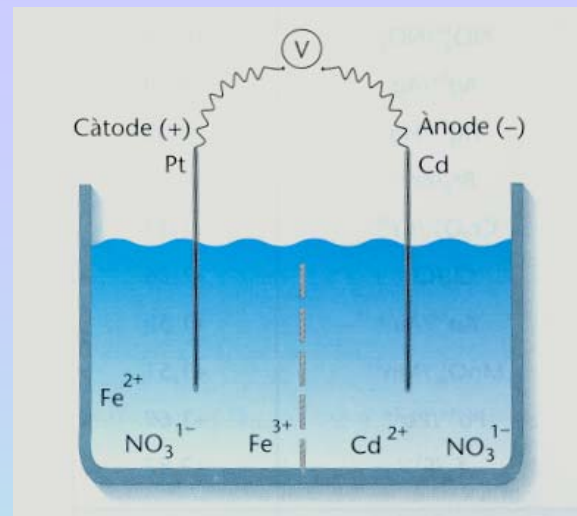
PILA DANIELL



FORÇA ELECTROMOTRIU ESTÀNDAR

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{+} - E^{\circ}_{-}$$

Potencials normals i sentit d'una reacció



En una pila electroquímica el procés d'oxidació es produeix en un recipient diferent d'on es produeix la reducció. Si ambdós processos tinguessin lloc en el mateix recipient es tractaria d'una reacció redox (no hi hauria corrent d'electrons) .

Els potencials de reducció ens poden informar del sentit en què la reacció redox tindrà lloc espontàniament.



$$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = - 0,14 \text{ V}$$

$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ V}$$



$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{+} - E^{\circ}_{-} = - 0,14 - 0,77 = - 0,91$$

La reacció tindrà lloc en sentit contrari.



$$E^{\circ}_{\text{pila}} = 0,77 + 0,14 = 0,91$$



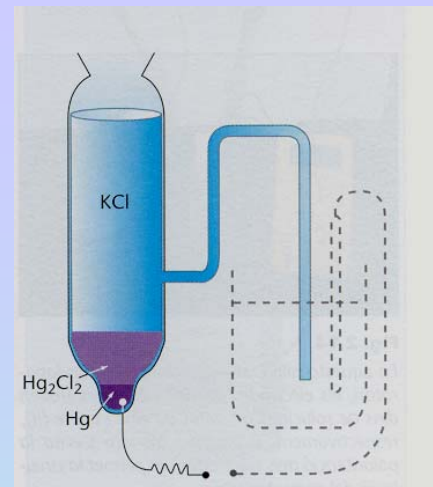
ALTRES ELÈCTRODES DE REFERÈNCIA



L'elèctrode de calomelans rep aquest nom perquè un dels materials que el constitueix és el calomelans (dicloror de dimercuri). El seu potencial es manté constant.

→ L'elèctrode de calomenans actua com a càtode .

← L'elèctrode de calomenans actua com ànode



ENERGIA ELÈCTRICA D'UNA PILA I ΔG

$$W_{\text{max}} = -QE^\circ = -nFE^\circ$$

El signe negatiu indica que és el sistema termodinàmic el que subministra el treball.

estàndard

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

general

$$\Delta G = -nFE$$

La pila deixarà de subministrar energia quan l'espècie química que estigui en una proporció estequiomètrica menor s'esgoti.



INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ EN EL POTENCIAL D'UNA PILA



$$\Delta G = - RT \ln K/J$$

$$K = \frac{[\text{Red}_1]^c [\text{Oxid}_2]^d}{[\text{Oxid}_1]^a [\text{Red}_2]^b}$$

equilibri

$$J = \frac{[\text{Red}_1]^c [\text{Oxid}_2]^d}{[\text{Oxid}_1]^a [\text{Red}_2]^b}$$

no equilibri

En condicions estàndard $J = 1$, perquè les concentracions són 1 mol/litre

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

$$- n F E^\circ = - RT \ln K$$



$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

En altres condicions

$$RT \ln K/J = n F E$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln J$$

Equació de Nernst

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \lg J$$



EL POTENCIAL D'ELÈCTRODE I LA CONCENTRACIÓ

Els potencials de reducció prenen com a elèctrode de referència l'elèctrode normal d'hidrogen.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln J$$

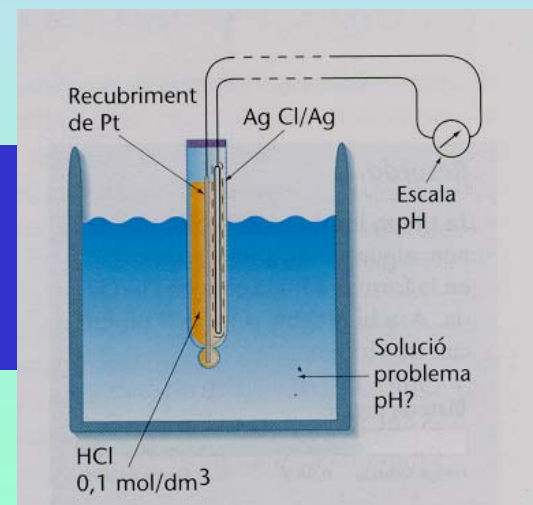
$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg J$$

La concentració influeix en el potencial d'elèctrode , es pot constituir una pila amb els mateixos elèctrodes , de diferent concentració , s'anomenen **PILES DE CONCENTRACIÓ**.

Determinació potenciomètrica del pH

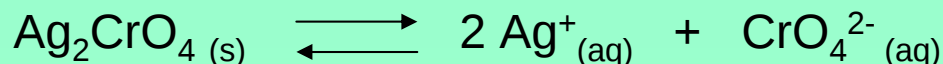
Un elèctrode de H en una solució àcida o bàsica , es podrà determinar la $[H_3O^+]$, mesurant la diferència de potencial entre l'elèctrode d'hidrogen i un altre elèctrode de potencial de reducció conegut

Potencial d'elèctrode i product. Solub.



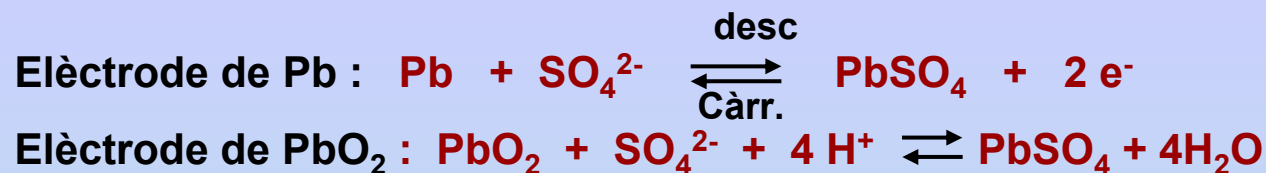
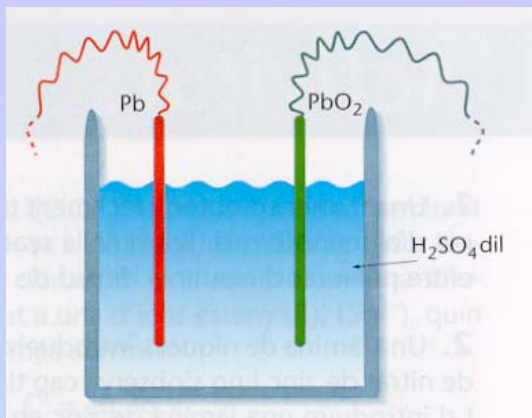
Calcular la constant del producte de solubilitat de compostos iònics insolubles.

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

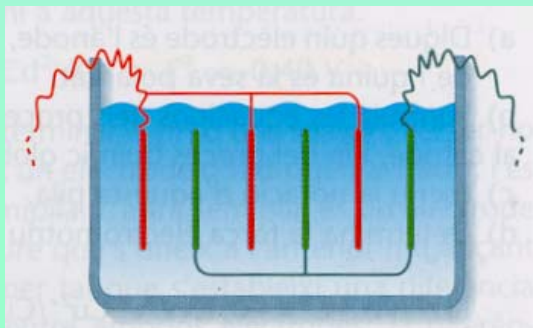


ACUMULADORS

Pila reversible = BATERIA



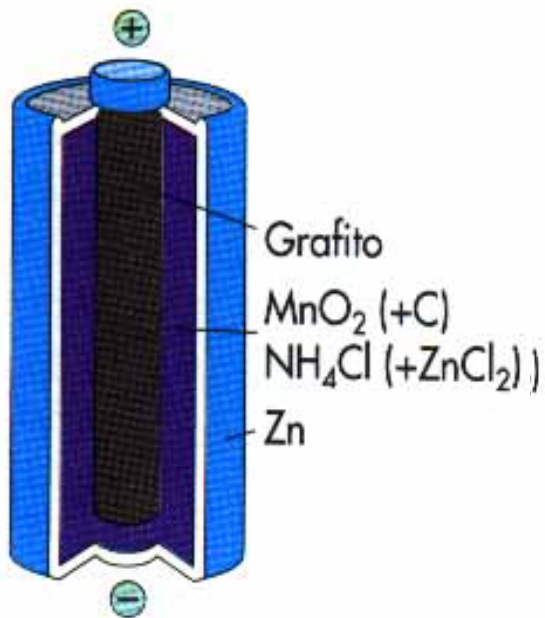
Acumulador de Ferro-Niquel



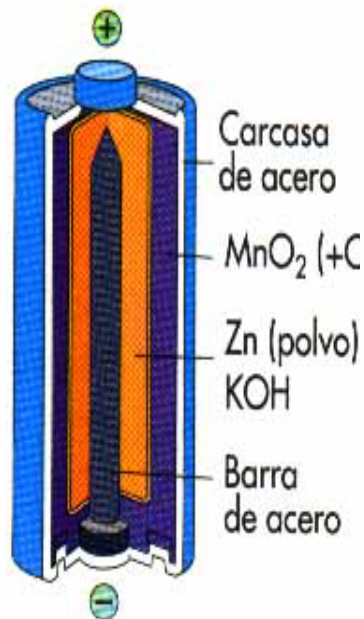
Una bateria és un conjunt d'acumuladors en sèrie.

Piles comerciales

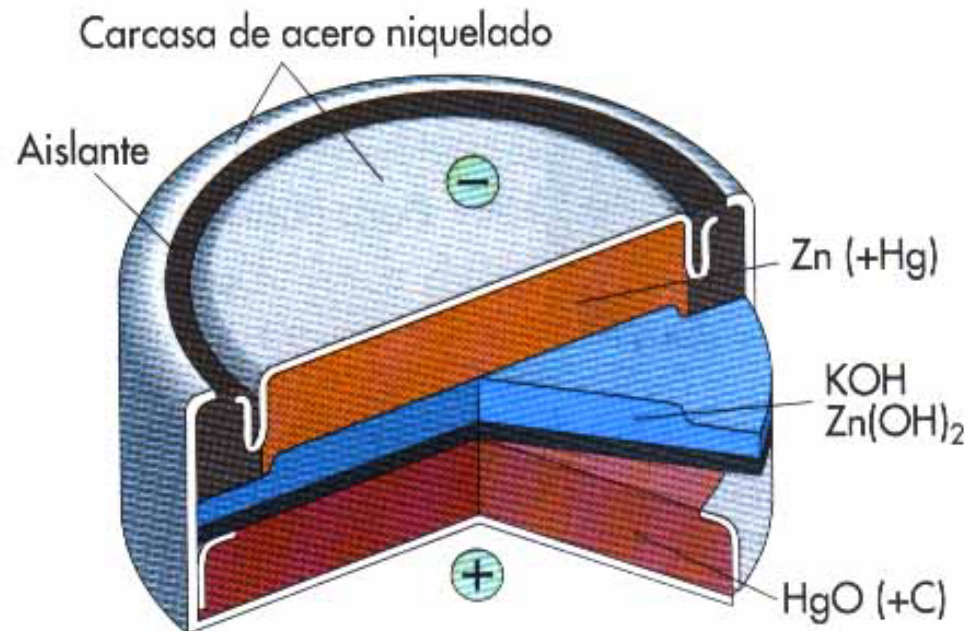
Salina



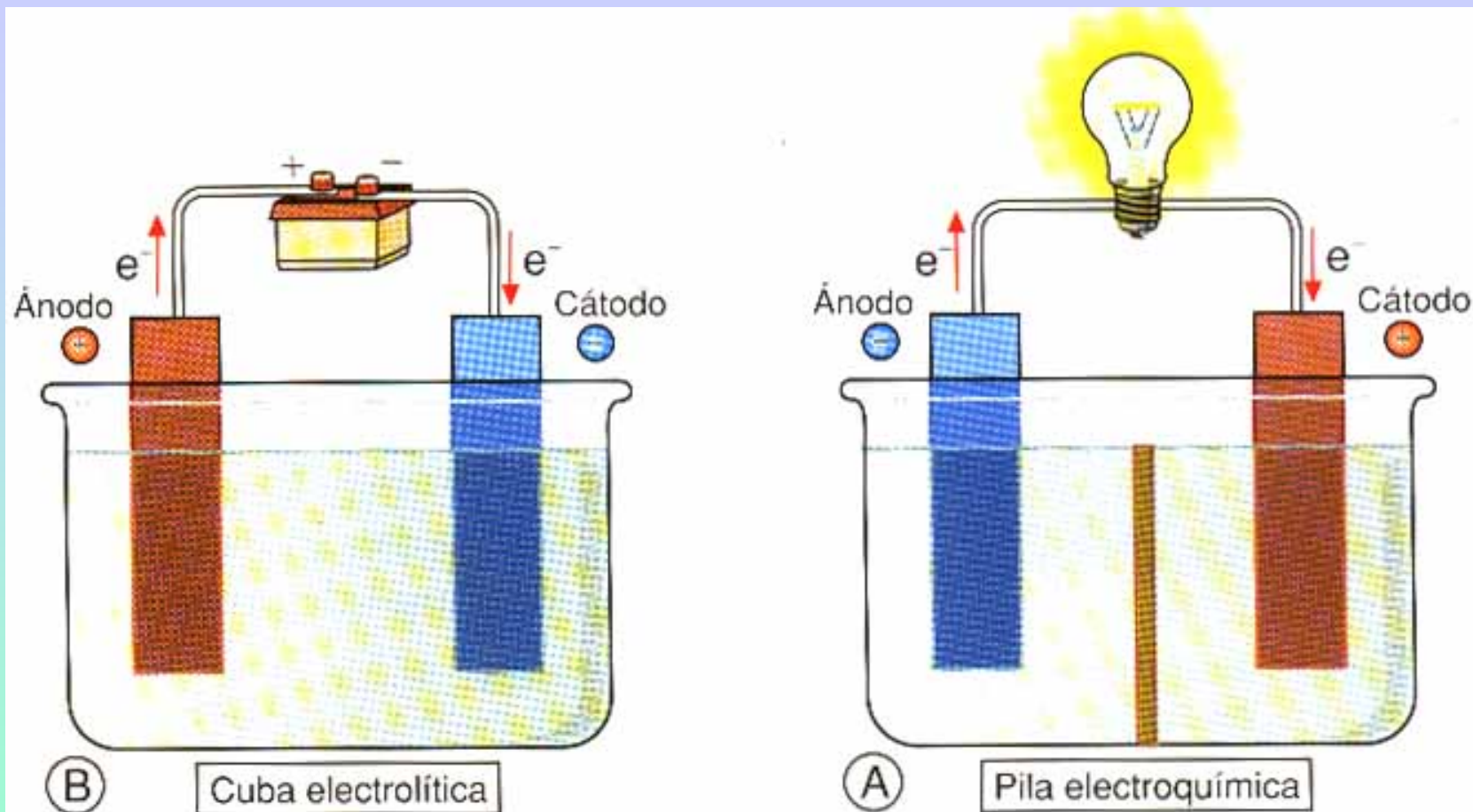
Alcalina



De mercuri (botó)



Comparació de la polaritat dels electrodes en piles i electrolisis.



Ànodo	Cátodo
+	-
Salida	Entrada
oxidación	reducción

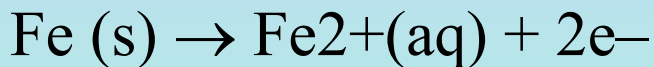
Signo	
Movimiento de electrones	
Semirreacción	

Anodo	Cátodo
-	+
Salida	Entrada
oxidación	reducción

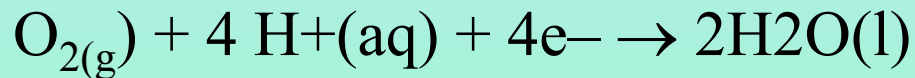
Corrosió

◆ Un problema molt important és la corrosió dels metalls; per exemple, el ferro:

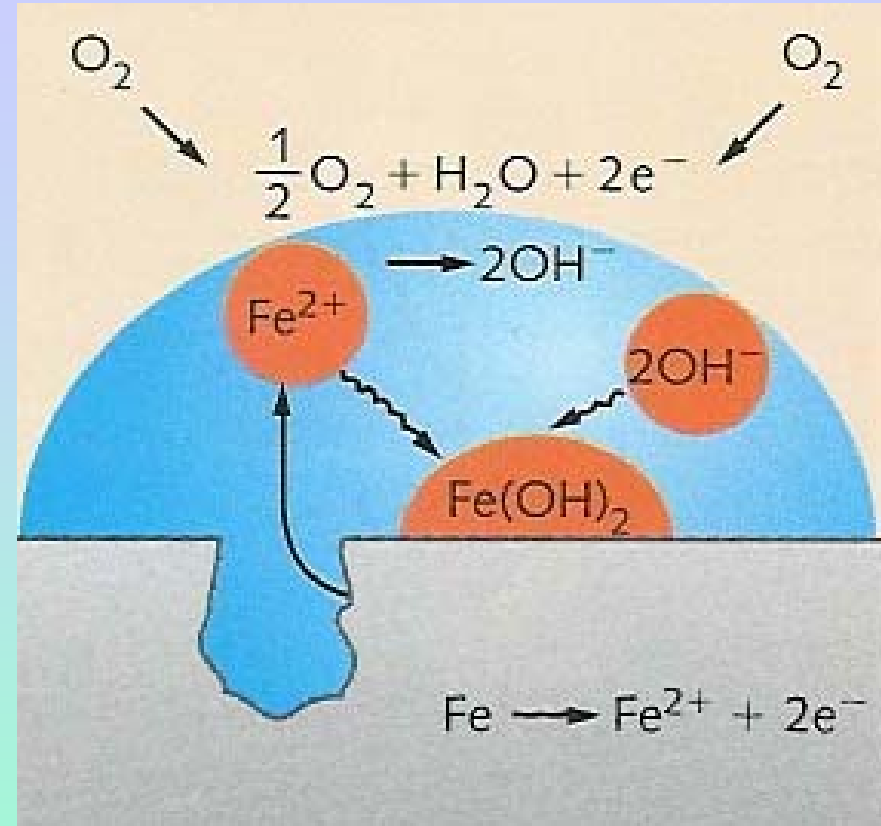
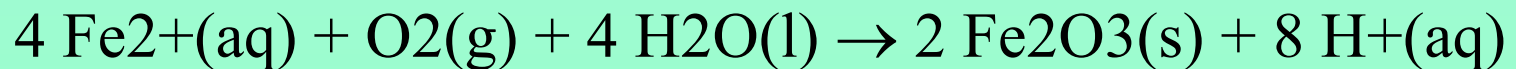
Oxid. (ànode):



Red. (cátodo):



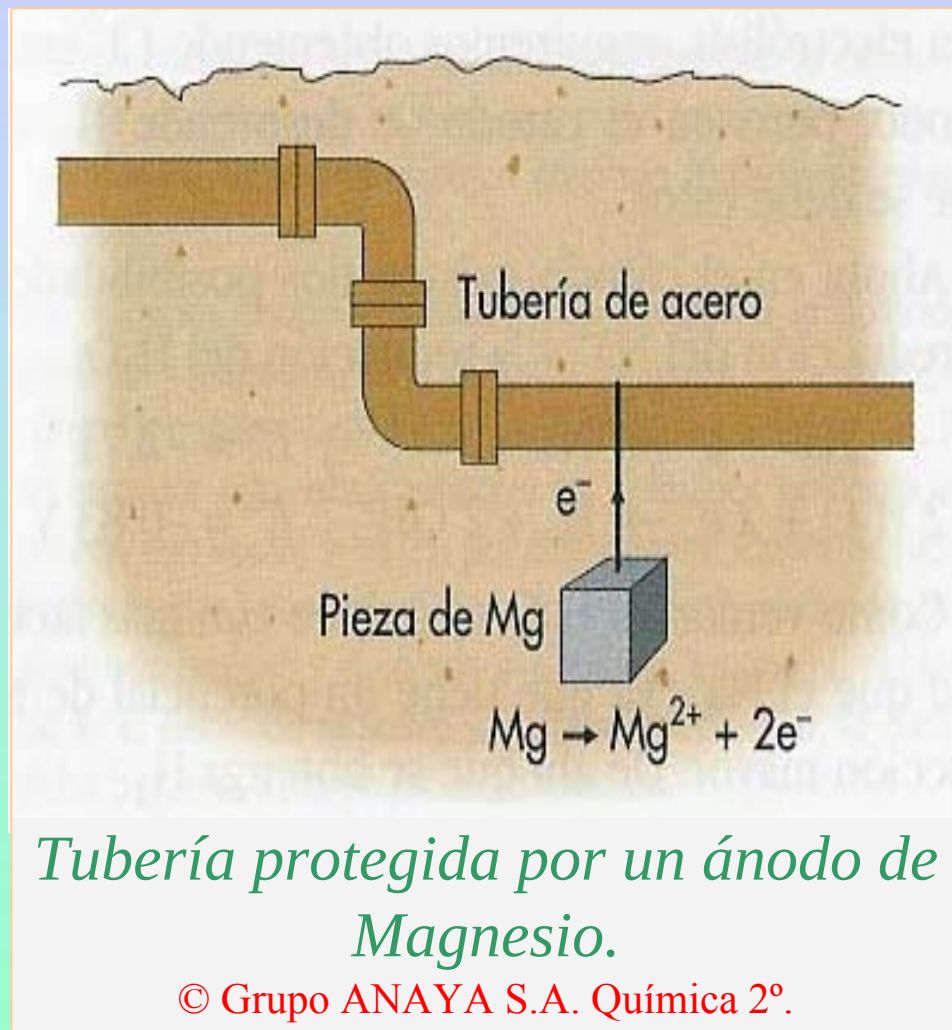
En una segunda fase el Fe^{2+} s' oxida a Fe^{3+}



Protecció catòdica.

Serveix per prevenir la corrosió.

Consisteix en soldar a la canonada de ferro a un ànode de Mg que forma una pila amb el Fe i evita que aquest s'oxide, ja que el qui s'oxida és el Mg.





Actualment, en molts països, un ciutadà que condueixi un automòbil tenint en la seva sang una concentració d'etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) que se sospiti sigui elevada, és possible que es vegi obligat a sotmetre's a un "anàlisi del seu alè".

La tècnica utilitzada és fer que bufi un volum determinat d'aire dels seus pulmons (fins a omplir una petita borsa), i que aquest passada a través d'una dissolució acidulada de dicromato potàssico, de color taronja. El dicromato en presència del etanol es reduïx a ions Cr^{+3} , (que són de color verd), mentre que el etanol s'oxida a àcid acètic. La quantitat de dicromato existent és la justa per a oxidar a la màxima quantitat d'alcohol permesa, per tant, si la dissolució de dicromato (de color taronja) es torna de color verdosa, és perquè el dicromato s'ha esgotat (s'ha superat el punt d'equivalència) i el "perillós individu" en qüestió està conduint amb més alcohol en la seva sang del que la legislació li permet (a Espanya, 0,5 gr/litre).